

Rec'd T/PTO

28 FEB 2003

5779

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/11124

29.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-253042

[ST. 10/C]: [JP 2002-253042]

出 願 人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

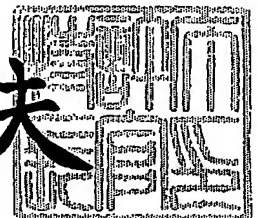
REC'D 06 NOV 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 DP02131

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 33/32

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 星野 和友

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 梶野 仁

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町 3 - 1 三井金属鉱業株式会社
 セラミックス事業部内

 【氏名】 井筒 靖久

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町 3 - 1 三井金属鉱業株式会社
 セラミックス事業部内

 【氏名】 堀内 幸士

【特許出願人】

 【識別番号】 000006183

 【住所又は居所】 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

 【代表者】 宮村 眞平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003713

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子部品焼成用治具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア層の焼成に際して耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する 1 種以上の金属酸化物を含んで成り、焼結後にはこれらの液相が結晶化することを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 2】 ジルコニア層に含まれる金属酸化物として、希土類酸化物、アルカリ土類酸化物、及び遷移金属酸化物から選択される 1 種以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを含んで成ることを特徴とする請求項 1 に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 3】 ジルコニア層に含まれる金属酸化物として、請求項 2 記載の酸化物群から選択される複合酸化物を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 4】 請求項 2 以外にジルコニア層に含まれる不純物が 5 w t % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 5】 ジルコニア層を形成する主成分のジルコニアが安定化、部分安定化及び未安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項 1 記載の電子部品焼成用治具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子部品焼成用治具として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワーク

が焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。

【0003】

通常これらの電子部品焼成用治具の基材として、アルミナ系材料、アルミナ—ムライト系材料、アルミナ—ジルコニア系材料、アルミナ—マグネシア系スピネル材料、アルミナ—ムライト—コージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用されている。

【0004】

またワークとの反応を防止するために、表面層にジルコニア（酸化ジルコニウム）を被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は低いが、該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。また治具を繰り返し使用する場合、表面のジルコニア層に含まれる粒子が脱落する耐脱粒性や耐摩耗性が低いと、電子部品に微粒子が混入し著しい問題となる。

【0005】

更にジルコニアは略1100℃近傍で単斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化により、ジルコニアの被覆層が脱離し易いという問題点がある。なお未安定化ジルコニアを使用する場合には、相変態に伴う粉化が生じやすく耐脱粒性が低下する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

電子部品焼成用治具の基材表面にジルコニア層を形成する方法として、塗布法、ディップコート法、スプレーコーティング法等がある。これらの方法は比較的安価で工業用生産に適するが、形成されたジルコニア層の耐剥離性や耐摩耗性が十分ではない場合がある。

【0007】

特に、繰り返し熱サイクルが電子部品焼成用治具に対して負荷される環境では、ジルコニア層が基材から剥離したり、脱粒が生じたりする場合がある。

本発明のジルコニア層はこのような安価な厚膜形成法を用いても、ジルコニア

層の耐剥離性、耐摩耗性に優れた電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基材表面にジルコニア層を形成した後、このジルコニア層を焼成する際に耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する1種以上の金属酸化物を含むことにより、また焼結後にはこれらの液相が結晶化することにより基材表面に耐剥離性、耐摩耗性に優れたジルコニア層を形成する方法を提供するものである。

【0009】

即ち、基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア層の焼成に際して耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する1種以上の金属酸化物を含んで成り、焼結後にはこれらの液相が結晶化することを特徴とする電子部品焼成用治具である。

【0010】

また、ジルコニア層に含まれる金属酸化物として、希土類酸化物、アルカリ土類酸化物、及び遷移金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを含んで成ることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0011】

また、ジルコニア層に含まれる金属酸化物として、前記記載の酸化物群から選択される複合酸化物を用いることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0012】

また、ジルコニア層に含まれる不純物が5wt%以下であることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0013】

また、ジルコニア層を形成する主成分のジルコニアが安定化、部分安定化及び未安定化ジルコニアであることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

【0014】

以下本発明を詳細に説明する。本発明は、ジルコニア層に含まれる液相を形成する金属酸化物として、酸化イットリウム、酸化ランタン等の希土類酸化物、酸化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ土類酸化物、及び酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マンガン等の遷移金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを選択することにより、耐剥離性、耐摩耗性に優れたジルコニア層を含む電子部品焼成用治具を提供できる。

【0015】

本発明では1種類以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを選択することにより、これらの酸化物が主成分のジルコニア層を含む2種類以上の酸化物間で反応が起こり、一部には熔融して液相を形成し、ジルコニア粒子間の結合を強固にする。さらに液相を形成した焼結後にはこれらの反応生成物が結晶化することが望ましい。結晶化により電子部品を焼成する温度、例えば1300℃におけるジルコニア層の耐久性は良好に保たれる。

【0016】

これらのジルコニア層に含まれる金属酸化物としては複合酸化物jの形で添加することができる。例えば酸化バリウムと酸化チタンの2種類の金属酸化物を添加する場合、適量のチタン酸バリウム複合酸化物として添加することができる。

【0017】

また上記の金属酸化物以外にジルコニア層に含まれる不純物、例えば、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化ナトリウム、酸化珪素等は上記の金属酸化物との反応を促進する場合にも、より好ましくは1wt%、最大でも5wt%以下にすることが好ましい。これらの不純物が5wt%を越えると、液相形成温度が低下し、電子部品の焼成温度、例えば1300℃でも液相が形成され、ジルコニア層の表面で焼成する電子部品と反応が起こったり、耐剥離性が低下する。またこのように不純物が5wt%を越えて多くなると、ジルコニア層の焼結後にガラス相が形成され易くなり、ジルコニア層が変形したり結合強度が著しく低下する原因となる。

【0018】

ジルコニア層に添加する金属酸化物粒子の粒径は $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ を選択できるが、液相を形成する成分として添加する場合には $10\mu\text{m}$ 以下が望ましい。ジルコニア層を形成する主成分のジルコニア粒子は未安定化、部分安定化、安定化ジルコニアを用いることができ、これらの粒径は、ジルコニア層の表面粗さや気孔径を考慮して各種選択できる。例えば平均粒径は $100\mu\text{m}$ である。

【0019】

さらに主成分のジルコニア粒子として平均粒径 $1\mu\text{m}$ の微粒と平均粒径 $100\mu\text{m}$ の粗粒を組み合わせることもできる。このような場合には微粒ジルコニアと添加した金属酸化物が反応し、液相を形成してジルコニア層の結合強度を高めることができる。

ジルコニア層に添加する金属酸化物の量は好ましくは $0.1\text{wt}\%$ から $20\text{wt}\%$ であり、これ以上添加量が増えると電子部品ワークとの反応が起こったり、ガラス相が形成されて耐剥離性が低下する等の問題が生ずる。

【0020】

基材表面へのジルコニア層の形成は、ジルコニウム化合物溶液の塗布及び熱分解による方法、ジルコニア化合物溶液やジルコニア粉末及び選択した金属酸化物の溶液をスプレーコーティングする方法、基材をこれらの溶液に浸漬した後、熱分解して前記化合物をジルコニアに変換する方法等の従来法に従って行えばよい。使用する基材は従来と同様で良く、例えばアルミナ系、アルミナ-ムライト系、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コーージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用される。

【0021】

このような基材とジルコニア層を含む電子部品焼成用治具の焼成温度は、実際に電子部品を焼成する温度より高い温度で焼成して本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。従って通常の電子部品焼成温度は $1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$ であるので、ジルコニア層焼成温度は $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 程度とすることが好ましい。

【0022】

このような本発明により耐剥離性、耐摩耗性が向上した電子部品焼成用治具の

よりよい理解のために、ジルコニア層の微細組織の模式図を図1に示す。図1に示されたように一部にはジルコニア粒子同士が液相を介して結合し、また一部には基材とジルコニア層が液相を介して結合し、これらが結晶化することにより、耐剥離性及び耐摩耗性が著しく向上するものと考えられる。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の電子部品焼成用治具の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0024】

(実施例1)

基材として、シリカ成分が約10wt%のアルミナームライト基材を使用した。ジルコニア層の主成分として、平均粒径が80 μ mのイットリア安定化ジルコニアを70wt%、平均粒径が3 μ mのイットリア安定化ジルコニアを20wt%、及びカルシア安定化ジルコニアを7wt%用い、金属酸化物として平均粒径が1 μ mの酸化アルミニウムを3wt%添加した混合物を準備した。

【0025】

また不純物として上記の粉末に対して0.5wt%のSnO₂を添加した。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。得られたジルコニア層の厚さは約150 μ mであった。このスプレーコートした基材を100℃で乾燥後、1400～1600℃で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。

【0026】

この電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べるため、該電子部品焼成用治具を、3時間かけて500℃から1300℃へ急熱し、次いで3時間かけて1300℃から500℃へ急冷する熱サイクルを30回繰り返した。熱サイクル30回を繰り返したところで、剥離しなかったジルコニア層に対しては耐摩耗試験を実施した。

【0027】

耐摩耗性試験はS i C研磨紙の上で、一定荷重を電子部品焼成用治具の試料に加えて、コーティング表面を研磨（一定距離で一定回数を実施）し、試料の重量減少を測定した。摩耗量は比較例 2 の摩耗量を 1 とした場合の相対値で表してある。例えば比較例 2 に対して摩耗量が半分であれば 0. 5 である。これらの結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

実施例	ジルコニア層主成分 (wt%, 平均粒径 μ m)	金属酸化物(wt%) (平均粒径は1 μ m)	不純物 (wt%)	研磨回数	耐摩耗性
1	Y安定化(70%, 80 μ m) Y安定化(20%, 3 μ m) C安定化(7%, 3 μ m)	Al ₂ O ₃ (3%)	SnO ₂ (0. 5%)	30回以上	0. 14
2	Y安定化(90%, 70 μ m) C安定化(5%, 3 μ m) Y安定化(70%, 100 μ m) Y安定化(20%, 1 μ m)	La ₂ O ₃ (2%) BaO(3%) CaO(1%) TiO ₂ (3%)		30回以上	0. 20
3	Y安定化(80%, 150 μ m) 未安定化(15%, 1 μ m)	CaO(2%) Y ₂ O ₃ (2%) Nb ₂ O ₅ (1%)		30回以上	0. 32
5	Y安定化(60%, 100 μ m) Y安定化(35%, 5 μ m)	SrO(2%) BaTiO ₃ (5%)	Bi ₂ O ₃ (0. 5%)	30回以上	0. 53
比較例					
1	Y安定化(20%, 150 μ m) 未安定化(50%, 5 μ m)	BaO(30%)		1回で剥離	
2	Y安定化(70%, 100 μ m) Y安定化(30%, 1 μ m)			30回以上	1. 0
3	Y安定化(60%, 100 μ m) 未安定化(50%, 1 μ m)		SiO ₂ (8%)	5回で剥離	

【 0 0 2 9 】

(実施例 2)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が70 μ mのイットリア安定化ジルコニアを90wt%、平均粒径が3 μ mのカルシア安定化ジルコニアを5wt%用

い、金属酸化物として平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ の酸化ランタンを $2\ \text{wt}\%$ 、酸化バリウムを $3\ \text{wt}\%$ 添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を 100°C で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0030】

(実施例3)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $70\ \text{wt}\%$ 、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $20\ \text{wt}\%$ 用い、金属酸化物として平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ の酸化カルシウムを $1\ \text{wt}\%$ 、酸化チタンを $3\ \text{wt}\%$ 添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を 100°C で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0031】

(実施例4)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $150\ \mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $80\ \text{wt}\%$ 、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ の未安定化ジルコニアを $15\ \text{wt}\%$ 用い、金属酸化物として平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ の酸化カルシウムを $2\ \text{wt}\%$ 、酸化イットリウムを $2\ \text{wt}\%$ 、酸化ニオブを $1\ \text{wt}\%$ 添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートし、このスプレーコートした基材を 100°C で乾燥後、1

4 0 0 ~ 1 6 0 0 ℃で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0032】

(実施例5)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が100 μ mのイットリア安定化ジルコニアを60 wt %、平均粒径が5 μ mのイットリア安定化ジルコニアを35 wt %用い、金属酸化物として平均粒径が1 μ mの酸化ストロンチウムを2 wt %、チタン酸バリウムを5 wt %添加した混合物に、不純物として上記の粉末に対して0.5 wt %のBi₂O₃を添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を100℃で乾燥後、1400~1600℃で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0033】

(比較例1)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が150 μ mのイットリア安定化ジルコニアを20 wt %、平均粒径が5 μ mの未安定化ジルコニアを50 wt %用い、金属酸化物として平均粒径が1 μ mの酸化バリウムを30 wt %添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を100℃で乾燥後、1400~1600℃で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0034】

(比較例2)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $100\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $70\text{wt}\%$ 、平均粒径が $1\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $30\text{wt}\%$ 用いた以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を 100°C で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0035】

(比較例3)

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $100\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $50\text{wt}\%$ 、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の未安定化ジルコニアを $50\text{wt}\%$ 用い、不純物として、酸化ケイ素を 8% 添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を 100°C で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

【0036】

【発明の効果】

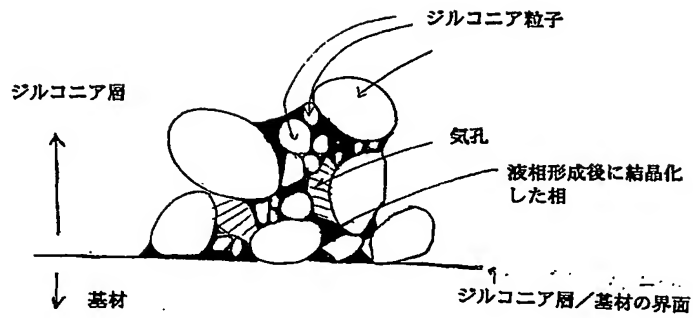
本発明のジルコニア層は安価な厚膜形成法によるものであって、ジルコニア層の耐剥離性、耐摩耗性に優れた電子部品焼成用治具を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に関するジルコニア層の微細組織の模式図である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な厚膜形成法によるものであって、ジルコニア層の耐剥離性、耐摩耗性に優れた電子部品焼成用治具を提供する。

【解決手段】 基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア層の焼成に際して耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する 1 種以上の金属酸化物を含んで成り、焼結後にはこれらの液相が結晶化することを特徴とする電子部品焼成用治具である。

【選択図】 なし

特願2002-253042

出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

1999年 1月12日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎1丁目11番1号

氏 名

三井金属鉱業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.